

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-128932

(43)Date of publication of application : 09.05.2000

(51)Int.Cl.

C08F210/02
C08F 4/642
C08J 5/18
C08L 23/08
//(C08F210/02
C08F232:08)

(21)Application number : 10-305386

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 27.10.1998

(72)Inventor : IZEKI MASAKI
SUZUKI YASUAKI

(54) ETHYLENE-BASED COPOLYMER, ITS PRODUCTION AND USE THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ethylene-based copolymer having excellent transparency, mechanical properties and viscoelasticity, to provide a method for producing the copolymer and to obtain a film, a sheet and a molding product having excellent transparency, mechanical properties and viscoelasticity.

SOLUTION: This ethylene-based copolymer comprises ethylene and at least one kind of a monomer to be subjected to an addition polymerization, containing a vinyl compound (A) represented by a structural formula $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ containing a saturated hydrocarbon group R in which the steric parameter E_s of the substituent group R is ≥ -2.77 and ≤ -1.64 and the steric parameter B1 of the substituted group R is ≥ 1.53 and ≤ 2.90 . The ethylene-based copolymer has $\leq 119^\circ \text{C}$ melting point (T_m) and the melt index MI (g/10 minutes) of the ethylene-based copolymer to the mol content (m) (mol%) of the vinyl compound (A) satisfying the equation $0.01 \leq \text{MI} \leq 18 + m1.4$.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

12.07.2005

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128932

(P2000-128932A)

(43) 公開日 平成12年5月9日(2000.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
C 0 8 F 210/02		C 0 8 F 210/02	4 F 0 7 1
4/642		4/642	4 J 0 0 2
C 0 8 J 5/18	C E S	C 0 8 J 5/18	C E S 4 J 0 2 8
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	4 J 1 0 0
// (C 0 8 F 210/02			

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 21 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平10-305386	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成10年10月27日(1998. 10. 27)	(72) 発明者	井関 優樹 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(72) 発明者	鈴木 靖朗 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
		(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 エチレン系共重合体、その製造方法及びその用途

(57) 【要約】

【課題】 透明性、機械的性質及び粘弾性に優れたエチレン系共重合体、その製造方法、及び、透明性、機械的性質及び粘弾性に優れたフィルム、シート、成形品を提供する。

【解決手段】 下記ビニル化合物 (A) を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーとエチレンとからなるエチレン系共重合体であって、該エチレン系共重合体の融点 (T_m) が119℃以下で、かつ該エチレン系共重合体のメルトインデックスM I (g/10分) とビニル化合物 (A) のモル含有量m (モル%) が下式 (1) の関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。

ビニル化合物 (A) : 飽和炭化水素基 R を含む構造式 C H₂=C H-R で表され、置換基 R の立体パラメータ E_s が-2.77以上-1.64以下であり、かつ置換基 R の立体パラメータ B₁ が1.53以上2.90以下であるビニル化合物。

$$0.01 \leq M I \leq 18 + m^{1.4} \quad \text{式 (1)}$$

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】下記ビニル化合物（A）を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーとエチレンとからなるエチレン系共重合体であって、該エチレン系共重合体の融点（Tm）が119℃以下で、かつ該エチレン系共重合体のメルトインデックスMI（g/10分）とビニル化合物（A）のモル含有量m（モル%）が下式（1）の関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体。ビニル化合物（A）：飽和炭化水素基Rを含む構造式 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{R}$ で表され、置換基Rの立体パラメータEsが-2.77以上-1.64以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータB1が1.53以上2.90以下であるビニル化合物。

$$0.01 \leq \text{MI} \leq 1.8 + m^{1.4} \quad \text{式(1)}$$

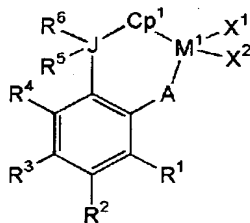
【請求項2】エチレン系共重合体が、エチレンとビニル化合物（A）とからなるエチレン-ビニル化合物二元共重合体である請求項1記載のエチレン系共重合体。

【請求項3】エチレン系共重合体が、エチレン、ビニル化合物（A）及びビニル化合物（A）以外の付加重合性モノマーとからなるエチレン-ビニル化合物-付加重合性モノマー三元共重合体である請求項1記載のエチレン系共重合体。

【請求項4】ビニル化合物（A）がビニルシクロヘキサンである請求項1～3のいずれかに記載のエチレン系共重合体。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載のエチレン系共重合体が、インデニル形アニオン骨格、あるいは架橋されたシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を有する遷移金属化合物を用いてなる触媒の存在下に製造されることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法。

【請求項6】請求項1～4のいずれかに記載のエチレン系共重合体が、下記一般式[I]で表される遷移金属錯体を用いてなる触媒の存在下に製造されることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法。



[I]

（上記式[I]中、M¹は元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、Aは元素の周期律表の第16族の原子を示し、Jは元素の周期律表の第14族の原子を示す。Cp¹はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。X¹、X²、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または

2置換アミノ基を示す。R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は任意に結合して環を形成してもよい。）

【請求項7】請求項1～4のいずれかに記載のエチレン系共重合体からなることを特徴とするフィルムまたはシート。

【請求項8】請求項1～4のいずれかに記載のエチレン系共重合体からなることを特徴とする成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、エチレンと特定の立体パラメータを有する置換基を有するビニル化合物とからなるエチレン系共重合体、その製造方法及びその用途に関する。

【0002】

【従来の技術】エチレン系重合体は汎用樹脂として多くの分野に多く用いられ、成形加工性ととも、例えば剛性、衝撃強度などの機械的性質や透明性などの優れた外観が要求される。エチレンの共重合成分としてブテン-1やヘキセン-1を使用する従来の線状低密度ポリエチレンについては、機械的性質を向上させるために高分子量化や低密度化が考えられるが、それぞれ加工時の押出しトルクの上昇による加工性の悪化や耐熱性の低下を招くため適当な方法とはいえず、機械的性質を向上させるには限界があった。

【0003】ところで、特異な粘弾性特性を有するエチレン系共重合体としては、エチレンの共重合成分としてスチレンや4-ビニルシクロヘキセンを使用したエチレン系共重合体が開示されている（特開平7-70223号公報）。しかし、エチレン-スチレン共重合体は、その製造時に副生するポリスチレンを含むことから、衝撃強度の低下や透明性の悪化を招くため好ましくない。また、エチレン-4-ビニルシクロヘキセン共重合体は、4-ビニルシクロヘキセンに由来する二重結合を多く含むために熱安定性が悪く、成形加工中のゲル化によるフィッシュアイ発生などの問題を含んでいる。

【0004】一方、エチレンの共重合成分としてビニルシクロヘキサンを使用するエチレン系共重合体が報告されている（Polymer Science (1991), 33(11), 2318）が、チーグラ-ナッタ触媒系の存在下に製造されるため組成分布が広く、機械的強度や透明性に優れるとはいえない。また、メタロセン触媒系の存在下に製造する報告もなされている（Polymer (1993), 34(9), 1941 / Polymer Science USSR (1990), 32(9), 1868）が、分子量が極めて低く、機械的強度が実用的に満足できるレベルにあるとはいえない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、透明性、機械的性質及び粘弾性に優れたエチレン系共重合

(3)

3

体、その製造方法、及び、透明性、機械的性質及び粘弾性に優れたフィルム、シート、成形品を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、エチレン系共重合体の透明性及び機械的強度、あるいは粘弾性の発現機構について鋭意研究してきた結果、特定の立体パラメータを持つ置換基を有するビニル化合物を共重成分とするエチレン系共重合体、その製造方法及びその用途が本発明の目的を達することを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0007】すなわち、本発明は、下記ビニル化合物

(A)を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーとエチレンとからなるエチレン系共重合体であって、該エチレン系共重合体の融点(T_m)が119℃以下で、かつ該エチレン系共重合体のメルトインデックスMI(g/10分)とビニル化合物(A)のモル含有量m(モル%)が下式(1)の関係を満たすことを特徴とするエチレン系共重合体である。ビニル化合物(A)：飽和炭化水素基Rを含む構造式CH₂=CH-Rで表され、置換基Rの立体パラメータE_sが-2.77以上-1.64以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータB₁が1.53以上2.90以下であるビニル化合物。

$$0.01 \leq MI \leq 18 + m^{1.4} \quad \text{式(1)}$$

また、本発明は、上記エチレン系共重合体が、インデン形アニオン骨格、あるいは架橋されたシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を有する遷移金属化合物を用いてなる触媒の存在下に製造されることを特徴とするエチレン系共重合体の製造方法である。また、本発明は、上記エチレン系共重合体からなることを特徴とするフィルムまたはシートである。また、本発明は、上記エチレン系共重合体からなることを特徴とする成形品である。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明のエチレン系共重合体は、エチレンと上記ビニル化合物(A)を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーとからなるエチレン系共重合体である。さらに、本発明のエチレン系共重合体は、エチレンとビニル化合物(A)とからなるエチレン-ビニル化合物二元共重合体；エチレン、ビニル化合物(A)及びビニル化合物(A)以外の付加重合性モノマーとからなるエチレン-ビニル化合物-付加重合性モノマー三元共重合体が好ましい。本発明のエチレン系共重合体の共重成分として用いられるビニル化合物(A)は、特定の範囲の立体パラメータがE_s及びB₁の飽和炭化水素基Rを有するCH₂=CH-Rで表されるビニル化合物である。ここでいう立体パラメータE_s及びB₁は、置換基の立体的嵩高さを表すパラメータであり、文献

(C. Hansch and A. Leo: "Exploring QSAR Fundamentals and

4

Applications in Chemistry and Biology" Chapter 3 (ACSP Professional Reference Book, Washington, DC (1995))に示されている値を用いた。置換基の厚みと幅それぞれについての値が知られている場合は、その平均値を用いた。立体パラメータE_sは-2.77以上-1.64以下、好ましくは-2.37以上-1.71以下、より好ましくは-2.22以上-1.75以下であり、かつ置換基Rの立体パラメータB₁は1.53以上2.90以下、好ましくは1.70以上2.50以下である。立体パラメータE_sが-2.77未満の飽和炭化水素基Rを有するビニル化合物(A)の場合、エチレンとの共重合体を形成し得ない、または形成することが実質上極めて困難であり、また-1.64より大きい場合、共重合体の衝撃強度の向上がほとんど認められないので好ましくない。立体パラメータE_sが-2.77以上-1.64以下の範囲であっても、立体パラメータB₁が1.53未満の飽和炭化水素基Rを有するビニル化合物(A)の場合、共重合体の衝撃強度の向上がほとんど認められない。また、立体パラメータB₁が2.90より大きい場合、エチレンとの共重合体を形成し得ない、または形成することが実質上極めて困難であるので好ましくない。

【0009】本発明のエチレン系共重合体の共重成分として用いられるビニル化合物(A)の飽和炭化水素基Rとしては、例えばシクロヘキシル基、シクロペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、2,2-ジメチルプロピル基等が挙げられ、対応するビニル化合物(A)としては、例えばビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1等が挙げられ、これらの中でも特にビニルシクロヘキサンが好ましい。

【0010】本発明のエチレン系共重合体の共重成分として、ビニル化合物(A)以外の付加重合性モノマーを用いる場合、該付加重合性モノマーとしては、例えば炭素数3~20のα-オレフィン、または炭素数4~20のジオレフィンが挙げられ、具体的にはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ヘキサデセン、1-エイコセン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、ノルボルネン、1,3-ブタジエン、1,5-ヘキサジエン、イソプレン等が挙げられる。これらの中でも、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。本発明のエチレン系共重合体は、ビニル化合物(A)以外の該付加重合性モノマーを2種以上含んでいてもよい。

【0011】本発明のエチレン系共重合体の融点(T_m)は119℃以下、好ましくは下記式(2)を満たす温度、より好ましくは式(3)を満たす温度である。ここでいう融点(T_m)は、パーキンエルマー社製の示差

50

(4)

5

走査型熱量計DSC-7型装置を用い、試料10mgをアルミパンに詰めて150℃で2分間保持した後に5℃/分で40℃まで降温し、40℃で2分間保持した後に5℃/分で150℃まで昇温した時に測定される融解ピーク温度をいう。また、mはビニル化合物(A)を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーのモル含有量(単位:モル%)であり、算出方法の詳細については後述する。

$$T_m \leq 119 - 0.02 \times m^2 \quad \text{式(2)}$$

$$T_m \leq 119 - 0.08 \times m^2 \quad \text{式(3)}$$

融点(T_m)が119℃より大きい場合、結晶化度が高い、あるいは組成分布が広いために、透明性が悪化し、衝撃強度が低下するため好ましくない。

【0012】本発明のエチレン系共重合体は、ビニル化合物(A)を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーのモル含有量m(モル%)が増すに従ってその衝撃強度や透明性が向上し、あるいは粘弾性が増すため、モル含有量mが増すに従って分子量が低下してもその効果は十分に保持される。また、付加重合触媒を用いてエチレン系共重合体を製造する際、エチレン以外の付加重合性モノマーのモル含有量が増すに従って該共重合体の分子量が減少しメルトインデックスMIは増大することが一般に知られている。従って、本発明のエチレン系共重合体は、メルトインデックスMIが式(1)を満たすものであり、好ましくは式(4)を満たすもの、より好ましくは式(5)を満たすものである。ここでいうメルトインデックスMIは、JIS-K-6760-1971に基づいて測定される。

$$0.01 \leq MI \leq 18 + m^{1.4} \quad \text{式(1)}$$

$$0.05 \leq MI \leq 17 + m^{1.2} \quad \text{式(4)}$$

$$0.10 \leq MI \leq 15 + m \quad \text{式(5)}$$

式(1)の右側の不等式を満たさない場合、衝撃強度や透明性が著しく低下するため好ましくなく、左側の不等式を満たさない場合、熔融粘度が高く押出し加工が極めて困難になるため好ましくない。

【0013】本発明のエチレン系共重合体を構成する、ビニル化合物(A)を含む少なくとも1種の付加重合性モノマーのモル含有量m(モル%)は、好ましくは0.8~60モル%、より好ましくは1~40モル%、さらに好ましくは1~20モル%、最も好ましくは1~15モル%である。モル含有量mが0.8~20モル%の範囲において衝撃強度および透明性が際立って優れ、10~60モル%の範囲において粘弾性の効果が顕著である。

【0014】本発明のエチレン系共重合体を構成するビニル化合物(A)のモル含有量 m_A と、ビニル化合物(A)を含む付加重合性モノマーのモル含有量mの比(m_A/m)は、好ましくは0.05~1.0、より好ましくは0.10~1.0、最も好ましくは0.15~1.0である。

6

【0015】本発明のエチレン系共重合体の分子量分布 M_w/M_n は、好ましくは1.5~5.0、より好ましくは1.6~3.5、最も好ましくは1.6~2.5である。ここでいう分子量分布 M_w/M_n は、下記の条件で得られたポリスチレン換算の重量平均分子量 M_w を数平均分子量 M_n で除した分子量比 M_w/M_n をいう。

(1) 装置: Waters社製 Waters 150C

(2) 分離カラム: TOSOH TSKgel GMH-HT

(3) 測定温度: 145℃

(4) キャリア: オルトジクロロベンゼン

(5) 流量: 1.0 mL/min

(6) 注入量: 500 μL

【0016】本発明のエチレン系共重合体は、遷移金属化合物を含む触媒、特にインデニル形アニオン骨格、あるいは架橋されたシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する配位子を有する遷移金属化合物を用いてなる触媒の存在下に製造されるものが好ましい。シクロペンタジエン形アニオン骨格としては、例えば η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-プロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ペンタメチルシクロペンタジエニル基が挙げられる。インデニル形アニオン骨格としては、例えば η^5 -インデニル基、 η^5 -メチルインデニル基、 η^5 -ジメチルインデニル基、 η^5 -エチルインデニル基、 η^5 -n-プロピルインデニル基、 η^5 -イソプロピルインデニル基、 η^5 -n-ブチルインデニル基、 η^5 -4,5,6,7-テトラヒドロインデニル基、 η^5 -フルオレニル基、 η^5 -メチルフルオレニル基、 η^5 -ジメチルフルオレニル基などが挙げられる。

【0017】該遷移金属化合物はいわゆるメタロセン系化合物であり、通常、一般式 ML_aX_n-a (式中、Mは元素の周期率表の第4族又はランタナイド系列の遷移金属原子である。Lはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基又はヘテロ原子を含有する基であり、少なくとも一つはシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。ふつう複数のLは互いに架橋しているが、特にLがインデニル形アニオン骨格の場合は架橋していなくてもよい。Xはハロゲン原子、水素又は炭素数1~20の炭化水素基である。nは遷移金属原子の原子価を表し、aは $0 < a \leq n$ なる整数である。)で表され、単独または2種類以上組み合わせて用いることができる。

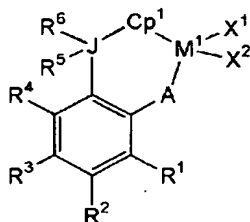
【0018】上記一般式 ML_aX_n-a で表されるメタロセン系化合物の内、Mがジルコニウムである化合物の具体例としては、例えば、エチレンビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(シ

(5)

7

クロペンタジエニル) ジルコニウムジプロマイド、エチレンビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジメチル、エチレンビス(メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(ペンタメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデンビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス(インデニル) ジルコニウムジプロマイド、ビス(インデニル) ジルコニウムジメチル、ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロライド、ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジプロマイド、ビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジメチル、ビス(フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ビス(フルオレニル) ジルコニウムジプロマイド、ビス(フルオレニル) ジルコニウムジメチル、エチレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロライド、エチレンビス(インデニル) ジルコニウムジプロマイド、エチレンビス(インデニル) ジルコニウムジメチル、エチレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロライド、イソプロピリデン(シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレンビス(4, 5, 6, 7-テトラヒドロインデニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(シクロペンタジエニル-フルオレニル) ジルコニウムジクロライド、ジフェニルシリレンビス(インデニル) ジルコニウムジクロライド、シクロペンタジエニルジメチルアミノジルコニウムジクロライド、シクロペンタジエニルフェノキシジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(tert-ブチルアミノ)(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ジメチルシリレン(n-ブチルアミノ)(テトラメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド等が挙げられる。遷移金属原子Mとして、ジルコニウム以外にも、チタン、ハフニウム等に置き替えたメタロセン系化合物も例示することができる。ビス(シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド、ビス(tert-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライドは、低分子量のエチレン系共重合体を与えるため好ましくない。

【0019】



[I]

8

また、本発明のエチレン系重合体は、上記一般式 ML_aX_{n-a} で表されるメタロセン系化合物の中で、特に上記一般式 [I] (上記式 [I] 中、 M^1 は元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、A は元素の周期律表の第16族の原子を示し、J は元素の周期律表の第14族の原子を示す。 Cp^1 はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基である。 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または2置換アミノ基を示す。 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 および R^6 は任意に結合して環を形成してもよい。) で示される遷移金属錯体を用いてなる触媒の存在下に製造されることがより好ましい。

【0020】一般式 [I] において、 M^1 で示される遷移金属原子とは、元素の周期律表 (IUPAC無機化学命名法改訂版1989) の第4族の遷移金属元素を示し、例えばチタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などが挙げられる。好ましくはチタニウム原子またはジルコニウム原子である。

【0021】置換基 Cp^1 として示されるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては、例えば η^5 -(置換)シクロペンタジエニル基、 η^5 -(置換)インデニル基、 η^5 -(置換)フルオレニル基などである。具体的には、 η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ジメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -エチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-プロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -イソプロピルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -sec-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ペンチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ネオペンチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、 η^5 -n-オクチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -フェニルシクロペンタジエニル基、 η^5 -ナフチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -トリエチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、 η^5 -メチルインデニル基、 η^5 -ジメチルインデニル基、 η^5 -エチルインデニル基、 η^5 -n-プロピルインデニル基、 η^5 -n-ブチルインデニル基、 η^5 -sec-ブチルインデニル基、 η^5 -tert-ブチルインデニル基、 η^5 -n-ペンチルインデニル基、 η^5 -ネオペンチルインデニル基、 η^5 -n-ヘキシルインデニル基、 η^5 -n-オクチルインデニル基、 η^5 -n-デシルインデニル基、 η^5 -フェニルインデニル基、 η^5 -メチルフェ

(6)

9

ニルインデニル基、 η^5 -ナフチルインデニル基、 η^5 -トリメチルシリルインデニル基、 η^5 -トリエチルシリルインデニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルインデニル基、 η^5 -テトラヒドロインデニル基、 η^5 -フルオレニル基、 η^5 -メチルフルオレニル基、 η^5 -ジメチルフルオレニル基、 η^5 -エチルフルオレニル基、 η^5 -ジエチルフルオレニル基、 η^5 -n-プロピルフルオレニル基、 η^5 -ジ-n-プロピルフルオレニル基、 η^5 -イソプロピルフルオレニル基、 η^5 -ジイソプロピルフルオレニル基、 η^5 -n-ブチルフルオレニル基、 η^5 -sec-ブチルフルオレニル基、 η^5 -tert-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジ-n-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジ-sec-ブチルフルオレニル基、 η^5 -ジ-tert-ブチルフルオレニル基、 η^5 -n-ペンチルフルオレニル基、 η^5 -ネオペンチルフルオレニル基、 η^5 -n-ヘキシルフルオレニル基、 η^5 -n-オクチルフルオレニル基、 η^5 -n-デシルフルオレニル基、 η^5 -n-ドデシルフルオレニル基、 η^5 -フェニルフルオレニル基、 η^5 -ジ-フェニルフルオレニル基、 η^5 -メチルフェニルフルオレニル基、 η^5 -ナフチルフルオレニル基、 η^5 -トリメチルシリルフルオレニル基、 η^5 -ビス-トリメチルシリルフルオレニル基、 η^5 -トリエチルシリルフルオレニル基、 η^5 -tert-ブチルジメチルシリルフルオレニル基などが挙げられ、好ましくは η^5 -シクロペンタジエニル基、 η^5 -メチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -tert-ブチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -テトラメチルシクロペンタジエニル基、 η^5 -インデニル基、または η^5 -フルオレニル基である。一般式[I]において、Aとして示される元素の周期律表の第16族の原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などが挙げられ、好ましくは酸素原子である。

【0022】一般式[I]において、Jとして示される元素の周期律表の第14族の原子としては、例えば炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などが挙げられ、好ましくは炭素原子またはケイ素原子である。

【0023】置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 におけるハロゲン原子としてはフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示され、好ましくは塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

【0024】置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 におけるアルキル基としては、炭素原子数1~20のアルキル基が好ましく、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-エイコシル基などが挙げられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、t

10

ert-ブチル基またはアミル基である。

【0025】これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数1~20のアルキル基としては、例えばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基などが挙げられる。またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0026】置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 におけるアラルキル基としては、炭素原子数7~20のアラルキル基が好ましく、例えばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(3,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、

(7)

11

(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などが挙げられ、より好ましくはベンジル基である。これらのアラルキル基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0027】置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 におけるアリール基としては、炭素原子数6~20のアリール基が好ましく、例えばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 4-キシリル基、3, 5-キシリル基、2, 3, 4-トリメチルフェニル基、2, 3, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 6-トリメチルフェニル基、2, 4, 6-トリメチルフェニル基、3, 4, 5-トリメチルフェニル基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などが挙げられ、より好ましくはフェニル基である。これらのアリール基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0028】置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 における置換シリル基とは炭化水素基で置換されたシリル基であって、ここで炭化水素基としては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~10のアラルキル基、フェニル基などのアリール基などが挙げられる。かかる炭素原子数1~20の置換シリル基として

12

は、例えばメチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの炭素原子数1~20の1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの炭素原子数2~20の2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-n-ブチルシリル基、トリsec-ブチルシリル基、トリtert-ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、トリ-n-ペンチルシリル基、トリ-n-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数3~20の3置換シリル基などが挙げられ、好ましくはトリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、またはトリフェニルシリル基である。これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0029】置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 におけるアルコキシ基としては、炭素原子数1~20のアルコキシ基が好ましく、例えばメトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、イソプロポキシ基、n-ブトキシ基、sec-ブトキシ基、tert-ブトキシ基、n-ペントキシ基、ネオペントキシ基、n-ヘキソキシ基、n-オクトキシ基、n-ドデソキシ基、n-ペンタデソキシ基、n-イコソキシ基などが挙げられ、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、またはtert-ブトキシ基である。これらのアルコキシ基はいずれもフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0030】置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 または R^6 におけるアラルキルオキシ基としては、炭素原子数7~20のアラルキルオキシ基が好ましく、例えばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2, 3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、

(8)

13

(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、
 (2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メトキシ
 基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ
 基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メト
 キシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチ
 ルフェニル)メトキシ基、(n-プロピルフェニル)メ
 トキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(n-
 ブチルフェニル)メトキシ基、(sec-ブチルフェ
 ニル)メトキシ基、(tert-ブチルフェニル)メト
 キシ基、(n-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(n-
 オクチルフェニル)メトキシ基、(n-デシルフェニ
 ル)メトキシ基、(n-テトラデシルフェニル)メトキ
 シ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基
 などが挙げられ、より好ましくはベンジルオキシ基であ
 る。これらのアラルキルオキシ基はいずれもフッ素原
 子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原
 子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノ
 キシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基
 などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されてい
 てもよい。

【0031】置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R
 5 または R^6 におけるアリールオキシ基としては、炭素原
 子数6~20のアリールオキシ基が好ましく、例えばフェ
 ノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェ
 ノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチル
 フェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-
 ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ
 基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチル
 フェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、
 2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリ
 メチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノ
 キシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3,
 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テ
 トラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチ
 ルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノ
 キシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキ
 シ基、n-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキ
 シ基、n-ブチルフェノキシ基、sec-ブチルフェノ
 キシ基、tert-ブチルフェノキシ基、n-ヘキシル
 フェノキシ基、n-オクチルフェノキシ基、n-デシル
 フェノキシ基、n-テトラデシルフェノキシ基、ナフト
 キシ基、アントラセノキシ基などが挙げられる。これら
 のアリールオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原
 子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキ
 シ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基など
 のアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラ
 ルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0032】置換基 X^1 、 X^2 、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R
 5 または R^6 における2置換アミノ基とは2つの炭化水素
 基で置換されたアミノ基であって、ここで炭化水素基と

14

しては、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、
 イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、t
 ert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、n-
 ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~
 10のアラルキル基、フェニル基などの炭素原子数6~1
 0のアリール基、炭素原子数7~10のアラルキル基な
 どが挙げられる。かかる炭素原子数1~10の炭化水素
 基で置換された2置換アミノ基としては、例えばジメチ
 ルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-n-プロピルアミ
 ノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-n-ブチルアミ
 ノ基、ジsec-ブチルアミノ基、ジtert-ブチ
 ルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、tert-ブチ
 ルイソプロピルアミノ基、ジ-n-ヘキシルアミノ基、
 ジ-n-オクチルアミノ基、ジ-n-デシルアミノ基、
 ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、
 ビス-tert-ブチルジメチルシリルアミノ基などが
 挙げられ、好ましくはジメチルアミノ基、またはジエチ
 ルアミノ基である。

【0033】置換基 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、および
 R^6 は、任意に結合して環を形成していてもよい。

【0034】好ましくは R^1 は、アルキル基、アラルキ
 ル基、アリール基または置換シリル基である。

【0035】好ましくは X^1 および X^2 は、それぞれ独立
 にハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキ
 シ基、アリールオキシ基または2置換アミノ基であり、
 さらに好ましくはハロゲン原子である。

【0036】式[I]で表される遷移金属錯体の具体例と
 しては、例えばメチレン(シクロペンタジエニル)

(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジク
 ロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-
 30 tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロラ
 イド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-
 tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウム
 ジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-
 フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロラ
 イド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-
 tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキ
 シ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタ
 ジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-
 フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シク
 40 ロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メト
 キシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチ
 レン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル
 -5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロラ
 イド、

【0037】メチレン(メチルシクロペンタジエニル)
 (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジク
 ロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)
 (3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウム
 50 ジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニ

【0045】イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3，5-ジメチル-2-フェノキシ）

【0047】イソプロピリデン（フルオレニル）（3，5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニ

(11)

19

ウムジクロライド、イソプロピリデン（フルオレニル）
（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）
チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（フル
オレニル）（3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-
フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリ
デン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-クロ
ロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、

【0048】ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニ
ル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウム
ジクロライド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエ
ニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタ
ニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（シクロペン
タジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-
フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメ
チレン（シクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-
フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチ
レン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル
ジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニ
ウムジクロライド、ジフェニルメチレン（シクロペンタ
ジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-
フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチ
レン（シクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル
-5-メトキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロラ
イド、ジフェニルメチレン（シクロペンタジエニル）
（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）
チタニウムジクロライド、

【0049】ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタ
ジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタ
ニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（メチルシク
ロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェ
ノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン
（メチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチ
ル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロラ
イド、ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジエニ
ル）（3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジク
ロライド、ジフェニルメチレン（メチルシクロペンタジ
エニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-
メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジ
フェニルメチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-
トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタ
ニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（メチルシ
クロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メ
トキシ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジ
フェニルメチレン（メチルシクロペンタジエニル）（3-
tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ）チ
タニウムジクロライド、

【0050】ジフェニルメチレン（tert-ブチルシ
クロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノ
キシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン
（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-te

20

rt-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライ
ド、ジフェニルメチレン（tert-ブチルシクロペン
タジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-
フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメ
チレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-
フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライ
ド、ジフェニルメチレン（tert-ブチルシクロペン
タジエニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-
5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライ
ド、ジフェニルメチレン（tert-ブチルシクロペン
タジエニル）（3-トリメチルシリル-5-メチル-2-
フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメ
チレン（tert-ブチルシクロペンタジエニル）（3-
tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ）
チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（ter
t-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブ
チル-5-クロロ-2-フェノキシ）チタニウムジクロ
ライド、

【0051】ジフェニルメチレン（テトラメチルシクロ
ペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキ
シ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（テ
トラメチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブ
チル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフ
ェニルメチレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）
（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキ
シ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン（テ
トラメチルシクロペンタジエニル）（3-フェニル-2-
フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメ
チレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-t
ert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェ
ノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン
（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3-トリメチ
ルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジ
クロライド、ジフェニルメチレン（テトラメチルシク
ロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メトキ
シ-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェ
ニルメチレン（テトラメチルシクロペンタジエニル）
（3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキ
シ）チタニウムジクロライド、

【0052】ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシ
クロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノ
キシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン
（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-te
rt-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライ
ド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペン
タジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-
フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジフェニルメ
チレン（トリメチルシリルシクロペンタジエニル）（3-
フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライ
ド、ジフェニルメチレン（トリメチルシリルシクロペン

(12)

21

タジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロ

【0053】ジフェニルメチレン (フルオレニル)

(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライドなどや、これらの化合物のチタニウムをジルコニウム、またはハフニウムに変更した化合物、ジクロライドをジプロミド、ジアイオダイド、ビス (ジメチルアミド)、ビス (ジエチルアミド)、ジ-n-ブトキシド、またはジイソプロポキシドに変更した化合物、

(シクロペンタジエニル) を (ジメチルシクロペンタジエニル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(n-ブチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、または (インデニル) に変更した化合物、(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) を (2-フェノキシ)、(3-メチル-2-フェノキシ)、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ)、(3-フェニル-5-メチル-2-フェノキシ)、(3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ)、または (3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) に変更した化合物などといった一般式

【I】における J が炭素原子である遷移金属錯体ならびに、

【0054】ジメチルシリル (シクロペンタジエニル)

(2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル

22

(シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0055】ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (メチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

50

【 0 0 5 7 】 ジメチルシリル (t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (3 , 5 - ジメチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (3 , 5 - ジ - t e r t - ブチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (5 - メチル - 3 - フェニル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (3 - t e r t - ブチルジメチルシリル - 5 - メチル - 2 - フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (t e r t - ブチルシクロペンタジエニル) (5 - メチル - 3 - トリメ

【 0 0 5 9 】 ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロ
ペンタジエニル）（２－フェノキシ）チタニウムジクロ
ライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシクロペン
タジエニル）（３－メチル－２－フェノキシ）チタニウ
ムジクロライド、ジメチルシリル（トリメチルシリルシ
クロペンタジエニル）（３，５－ジメチル－２－フェノ
キシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリ
メチルシリルシクロペンタジエニル）（３－tert－
ブチル－２－フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジ
メチルシリル（トリメチルシリルシクロペンタジエニ
ル）（３－tert－ブチル－５－メチル－２－フェノ
キシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリル（トリ

(14)

25

メチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0060】ジメチルシリル (インデニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (インデニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0061】ジメチルシリル (フルオレニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-

26

ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (フルオレニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル))

(1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライドなどや、これらの化合物の (シクロペンタジエニル) を (ジメチルシクロペンタジエニル) 、 (トリメチルシクロペンタジエニル) 、 (エチルシクロペンタジエニル) 、 (n-プロピルシクロペンタジエニル) 、 (イソプロピルシクロペンタジエニル) 、 (sec-ブチルシクロペンタジエニル) 、 (イソブチルシクロペンタジエニル) 、 (tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル) 、 (フェニルシクロペンタジエニル) 、 (メチルインデニル) 、または (フェニルインデニル) に変更した化合物、(2-フェノキシ) を (3-フェニル-2-フェノキシ) 、 (3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) 、または (3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ) に変更した化合物、ジメチルシリルをジエチルシリル、ジフェニルシリル、またはジメトキシシリルに変更した化合物、チタニウムをジルコニウム、またはハフニウムに変更した化合物、ジクロリドをジプロミド、ジアイオダリド、ビス (ジメチルアミド) 、ビス (ジエチルアミド) 、ジ-n-ブトキシド、またはジイソプロポキシドに変更した化合物といった一般式 [I] における J が炭素原子以外の元素の周期律表の第14族の原子である遷移金属錯体が挙げられる。

【0062】上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体は、例えば下記の方法により合成することができる。即ち、まず、オルト位がハロゲン化されたアルコキシベンゼン化合物と、ハロゲン化された第14族原子で置換されたシクロペンタジエン化合物とを、有機アルカリ金属もしくは金属マグネシウムの存在下に反応させることにより、シクロペンタジエン骨格を有する基とアルコキシベンゼン骨格を有する基とが第14族原子で連結された構造の化合物が得られる。ついで、該化合物を塩基で処理した後、遷移金属のハロゲン化物、炭化水素化合物、炭化水素オキシ化合物等と反応させることにより、上記一

(15)

27

般式 [I] で表される遷移金属錯体を合成することができる。

【0063】 [化合物 (B)] 本発明において用いるアルミニウム化合物 (B) としては、公知の有機アルミニウム化合物類であり、(B1) 一般式 $E^1 a A 1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物、(B2) 一般式 $\{-A 1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン、及び (B3) 一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}_c A 1 E^3 2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン (但し、 E^1 、 E^2 および E^3 は、それぞれ炭化水素基であり、全ての E^1 、全ての E^2 及び全ての E^3 は同じであっても異なっても良い。Z は水素原子またはハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なっても良い。a は $0 < a \leq 3$ を満足する数で、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。) から選ばれる 1 種以上のアルミニウム化合物である。 E^1 、 E^2 または E^3 における炭化水素基としては、炭素数 1~8 の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

【0064】 一般式 $E^1 a A 1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物 (B1) の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、またはトリイソブチルアルミニウムである。

【0065】 一般式 $\{-A 1 (E^2) -O-\}_b$ で示される構造を有する環状のアルミノキサン (B2)、一般式 $E^3 \{-A 1 (E^3) -O-\}_c A 1 E^3 2$ で示される構造を有する線状のアルミノキサン (B3) における、 E^2 、 E^3 の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。b は 2 以上の整数であり、c は 1 以上の整数である。好ましくは、 E^2 及び E^3 はメチル基、イソブチル基であり、b は 2~4

28

0、c は 1~40 である。

【0066】 上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム (例えば、トリメチルアルミニウムなど) を適当な有機溶剤 (ベンゼン、脂肪族炭化水素など) に溶かした溶液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム (例えば、トリメチルアルミニウムなど) を結晶水を含んでいる金属塩 (例えば、硫酸銅水和物など) に接触させて作る方法が例示できる。高温活性の点から、より好ましくは、(B1) 一般式 $E^1 a A 1 Z_{3-a}$ で示される有機アルミニウム化合物である。

【0067】 [化合物 (C)] 本発明においてホウ素化合物 (C) としては、(C1) 一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物、(C2) 一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物、(C3) 一般式 $(L-H)^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物のいずれかを用いることができる。

【0068】 一般式 $B Q^1 Q^2 Q^3$ で表されるホウ素化合物 (C1) において、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基又は 2 置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。 $Q^1 \sim Q^3$ は好ましくはハロゲン原子、1~20 個の炭素原子を含む炭化水素基、1~20 個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、1~20 個の炭素原子を含む置換シリル基、1~20 個の炭素原子を含むアルコキシ基または 2~20 個の炭素原子を含むアミノ基であり、より好ましくは $Q^1 \sim Q^3$ はハロゲン原子、1~20 個の炭素原子を含む炭化水素基、または 1~20 個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。

【0069】 化合物 (C1) の具体例としては、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル) ボラン、トリス (3, 4, 5-トリフルオロフェニル) ボラン、トリス (2, 3, 4-トリフルオロフェニル) ボラン、フェニルビス (ペンタフルオロフェニル) ボラン等が挙げられるが、最も好ましくは、トリス (ペンタフルオロフェニル) ボランである。

【0070】 一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物 (C2) において、 G^+ は無機または有機のカチオンであり、B は 3 価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$ は上記の (C1) における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

【0071】 一般式 $G^+ (B Q^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$ で表される化合物における無機のカチオンである G^+ の具体例としては、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである G^+ としては、トリフェニルメチルカチオンなど

(16)

29

が挙げられる。 G^+ としてこのましくはカルベニウムカチオンであり、特に好ましくはトリフェニルメチルカチオンである。 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ としては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)ボレート、フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。

【0072】これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

【0073】また、一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表されるホウ素化合物(C3)においては、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1\sim Q^4$ は上記のルイス酸(C1)における $Q^1\sim Q^3$ と同様である。

【0074】一般式 $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ で表される化合物におけるブレンステッド酸である $(L-H)^+$ の具体例としては、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ としては、前述と同様のものが挙げられる。

【0075】これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボ

30

レート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(メチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(ジメチルフェニル)ホスホニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、もしくは、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

【0076】各触媒成分の使用量は通常、化合物(B)/遷移金属錯体のモル比が0.1~10000で、好ましくは5~2000、化合物(C)/遷移金属錯体のモル比が0.01~100で、好ましくは0.5~10の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。各触媒成分を溶液状態もしくは溶媒に懸濁状態で用いる場合の濃度は、重合反応器に各触媒成分を供給する装置の性能などの条件により、適宜選択されるが、一般に、遷移金属錯体が、通常0.01~500 $\mu\text{mol/g}$ 、好ましくは0.05~100 $\mu\text{mol/g}$ 、より好ましくは0.05~50 $\mu\text{mol/g}$ 、化合物(B)が、A1原子換算で、通常0.01~10000 $\mu\text{mol/g}$ 、好ましくは0.1~5000 $\mu\text{mol/g}$ 、より好ましくは、0.1~2000 $\mu\text{mol/g}$ 、化合物(C)は、通常0.01~500 $\mu\text{mol/g}$ 、好ましくは0.05~200 $\mu\text{mol/g}$ 、より好ましくは0.05~100 $\mu\text{mol/g}$ の範囲にあるように各成分を用いることが望ましい。

【0077】本発明で用いられる触媒は、遷移金属錯体、化合物(B)、(C)及び/または SiO_2 、 Al_2O_3 等の無機担体、エチレン、スチレン等のオレフィン重合体等の有機ポリマー担体を含む粒子状担体を組み合わせて用いてもよい。

【0078】本発明のエチレン系重合体の重合方法は特に限定されるものではなく、例えば液相重合法、高圧イオン重合法および気相重合法が挙げられる。重合形式としてはバッチ式あるいは連続式のいずれでも可能であり、連続式で行う方が好ましい。反応器は通常、攪拌式槽型反応器あるいは管型反応器が使用できる。重合は単一反応域でも行なわれるが、1つの反応器を複数の反応帯域に区切って行なうかあるいは複数個の反応器を直列または並列に連絡して行うこともできる。複数個の反応器を使用する場合には槽型-槽型あるいは槽型-管型のいずれの組合せでもよい。複数反応帯域あるいは複数反応器で重合させる方法では、各反応帯域ごとに温度、圧力、ガス組成を変えることにより、特性の異なったポリマーを生産することも可能である。また、本発明は共重合体の分子量を調節するために水素等の連鎖移動剤を添加することもできる。

(17)

31

【0079】液相重合法で重合する場合、使用される溶媒は、例えばブタン、ヘキサン、ヘプタンなどの飽和炭化水素系溶媒；トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒が挙げられ、重合温度は通常10～120℃の範囲、エチレン圧力は通常1～50 kg/cm²の範囲である。高圧イオン重合法で重合する場合、重合圧力は通常250～5000 kg/cm²の範囲、重合温度は通常130～350℃の範囲であり、分子量の点から無溶媒状態で行うことが好ましい。気相重合法で重合する場合、重合温度は通常50～100℃の範囲、エチレン圧力は通常10～50 kg/cm²の範囲である。

【0080】さらに、本発明のエチレン系共重合体は、上記のような優れた特性を有するためにフィルムまたはシート、成形品に好適である。特に、円形ダイから熔融させた本発明のエチレン系共重合体を押し出し、筒状に膨らませたフィルムを巻き取るインフレーションフィルム成形加工や、直線状ダイから熔融させた本発明のエチレン系共重合体を押し出しフィルムを巻き取るTダイフィルム成形加工などによって得られる成形フィルムおよびカレンダー成形加工などにより得られる成形シートは、透明性と機械的性質に優れるため包装材料、シート材料等として極めて好適である。また、他の素材との2層以上の多層フィルム及びシートの形態には、例えば共押出法、ドライラミネーション法、サンドイッチラミネーション法、押出ラミネーション法等公知の各種貼り合わせ方法により製造できる。他の素材としては、例えば紙、板紙、アルミニウム薄膜、セロハン、ナイロン、PET、PP、ポリ塩化ビニリデン、EVOH、各種接着性樹脂等公知の素材を用いることができる。ブロー成形加工や射出成形加工により得られる成形品も、透明性と機械的性質に優れるため容器材料等として極めて好適である。本発明のフィルムまたはシート、及び成形品は、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラー等公知の添加剤を含有することができる。また、ラジカル重合法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレン- α -オレフィン共重合エラストマー、ポリプロピレン等の公知の高分子物質が配合されていてもよい。本発明のフィルムまたはシートは、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、紫外線照射、電子線照射等の公知の後処理を施すことができる。

【0081】

【発明の効果】以上述べたように、本発明によれば、透明性、機械的性質及び粘弾性に優れたエチレン系共重合体が提供できる。また、本発明は、上記の優れたエチレン系共重合体を効率よく製造する方法が提供できる。さらに、本発明は、上記の優れたエチレン系共重合体からなるフィルムまたはシート、成形品が提供できる。

【0082】

*

$$TI > -30 \times H - 950 \times \log(MI) + 6000$$

32

*【実施例】次に本発明を実施例に基づき説明するが、本発明はこれら実施例に何ら限定されるものではない。

【0083】分析および評価方法等は下記のとおりを実施した。

(1) 付加重合性モノマーのモル含有量m(モル%)
付加重合性モノマーがビニルシクロヘキサンの場合、¹H-NMRにより、シクロヘキシル基のメチン炭素とその両側のメチレン炭素に結合した水素5原子に帰属される1.6～1.8 ppmのピーク強度から、あるいは厚み0.1mm程度のプレスシートのFT-IR測定における882 cm⁻¹の吸収ピークから、下記の検量式を用いて算出した。

$$m = 0.241 \times \log(I_0/I) \times 1/d$$

(式中、I：ピーク透過率(%)、I₀：ベースライン透過率(%)、d：プレスシート厚み(cm))

1-ヘキサンのモル含有量は、厚み0.1mm程度のプレスシートのFT-IR測定における1369、1303 cm⁻¹の吸収ピークから、下式を用いて算出した。

$$m = 200 \times b / (1000 - 4 \times b)$$

$$b = 0.757 \times (K'_{1369} - 0.95 \times K'_{1303} + 3.8)$$

$$K' = 0.925 \times \log(I_0/I) \times 1/d$$

4-メチル-1-ペンテンのモル含有量は、厚み0.1mm程度のプレスシートのFT-IR測定における1383、1303 cm⁻¹の吸収ピークから、下式を用いて算出した。

$$m = 200 \times b / (1000 - 4 \times b)$$

$$b = 0.415 \times (K'_{1383} - 0.95 \times K'_{1303} + 3.8)$$

$$K' = 0.925 \times \log(I_0/I) \times 1/d$$

【0084】(2) テンサイル衝撃強度(TI)

ASTM D1822-68に基づいて測定され、n=5点で測定した値の内の上下2点を省いた中間の残り3点の平均値を示した。テンサイル衝撃強度(TI)は、メルトインデックス(MI)に代表される分子量と、スウェリング比(SR)、融解熱量(H)や融点(Tm)に代表される結晶化度により変化するため、以下のように優劣を評価できる。エチレン系共重合体の(MI)が0.5～25 g/10分の範囲でスウェリング比(SR)が1.2未満、融解熱量(H)が90～165 J/gの範囲にある場合、テンサイル衝撃強度TI(kg·cm/cm²)は、下式(6)を満たす。従って、下式(6)を満足する場合は、テンサイル衝撃強度が優れていることを示す。ここでいう融解熱量(H)(J/g)は融点(Tm)測定時の昇温時の吸収熱量をいい、詳細には、融解曲線の42℃上の点からひいた、完全融解温度以上の融解ベースラインまでの接線と、融解曲線とに囲まれた面積をいう。

式(6)

(18)

33

また、エチレン系共重合体の(MI)が0.5~25g/10分の範囲でスウェリング比(SR)が1.2以上、融点(Tm)の測定時に観測される融解熱量(H)が90~165J/gの範囲にある場合、テンサイル衝撃強度(TI)(kg・cm/cm²)は、下式(7) *

$$TI > -79 \times Tm - 1250 \times 10g(MI) + 10600 \quad \text{式(7)}$$

【0085】(3)ヘイズ

150℃熱プレス機にて5分間予熱後、5分間プレスし、35℃の冷却プレス機にて冷却して得られた厚さ0.3mmのプレスシートについて、ASTM-D-1003に基づき全ヘイズを測定した。ヘイズは、メルトインデックス(MI)に代表される分子量と、融解熱量(H)や融点(Tm)に代表される結晶化度により変化するため、同等の(MI)、(H)を有するサンプルについて比較することにより優劣を評価できる。

(4)ガラス転移温度(Tg)

エチレン系共重合体のガラス転移温度(Tg)は、下記の条件で得られた損失弾性率の温度依存曲線におけるピーク温度を測定した。同じTmあるいはビニル化合物Aのモル含量に対してTgが高いことは、特異な粘弾性特性を有することを意味する。

- ・装置：セイコー電子工業(株)製 DMS200
- ・試料サイズ：厚さ0.3mm×幅3.0mm
- ・チャック間距離：20mm
- ・周波数：5Hz
- ・振幅：10μm
- ・昇温速度：-150℃~150℃まで2℃/分

【0086】実施例1

内容積5リットル攪拌機付きオートクレーブを真空にした後、水素を108mL、溶媒としてヘキサンを2リットル、付加重合性モノマーとしてビニルシクロヘキサンを52mLを仕込み、反応器を80℃まで昇温した。続いて、エチレンを12kg/cm²に調節しながらフィードし、系内が安定した後、トリイソブチルアルミニウム1.5mmol、特開平9-87313号公報の実施例64に記載されている方法に従って合成したジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-butyl-5-methyl-2-fenyl)チタニウムジクロライド1.5μmol、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート4.5μmolを続けて投入して重合を開始した。5分後エタノールを10mL投入することにより重合を停止した。重合反応液を大量のエタノールに投入して析出した白色固体を濾過し、一晚真空乾燥することによって、ビニルシクロヘキサン含有量mが2.6モル%、融点Tmが111.8℃、MIが2.6g/10分、SRが1.09、Mw/Mnが1.8であるエチレン-ビニルシクロヘキサン共重合体が61gが得られた。得られたエチレン系共重合体のシート全ヘイズは20%、ガラス転移温度は-9.6℃であった。結果を表1に示す。

34

*を満たす。従って、下式(7)を満足する場合は、テンサイル衝撃強度が優れていることを示す。さらに、該エチレン系共重合体の場合、スウェリング比(SR)が1.2以上であることにより、該エチレン系共重合体が成形加工性にも優れていることを示している。

【0087】実施例2

ビニルシクロヘキサンの仕込み量を76mL、水素仕込み量を0mL、重合時間を6分間に変更した以外は、実施例1と同様に重合を実施した。重合の結果、ビニルシクロヘキサン含有量mが4.0モル%、Tmが104.8℃、MIが5.3g/10分、SRが1.07、Mw/Mnが1.8のエチレン-ビニルシクロヘキサン共重合体が69g得られた。得られたエチレン系共重合体のガラス転移温度は-13.9℃であった。結果を表1に示す。

【0088】実施例3

付加重合性モノマーとしてビニルシクロヘキサンを5.2mL、1-ヘキセンを12.6mL仕込み、水素仕込み量を160mmHg、重合時間を7分間に変更した以外は、実施例1と同様に重合を実施した。重合の結果、ビニルシクロヘキサン含有量が0.5モル%、1-ヘキセン含有量が2.1モル%、Tmが111.5℃、MIが1.45g/10分、SRが1.10、Mw/Mnが1.8のエチレン-ビニルシクロヘキサン-1-ヘキセン三元共重合体が52g得られた。結果を表1に示す。

【0089】比較例1

付加重合性モノマーとして1-ヘキセン仕込み量を17mL、水素仕込み量を260mmHg、重合時間を8分間に変更した以外は、実施例1と同様に重合を実施した。重合の結果、1-ヘキセン含有量が2.5モル%、Tmが111.8℃、MIが2.7g/10分、SRが1.07、Mw/Mnが1.8のエチレン-1-ヘキセン共重合体が87g得られた。得られたエチレン系共重合体のシート全ヘイズは30%、ガラス転移温度は-19.4℃であった。結果を表2に示す。

【0090】比較例2

付加重合性モノマーとしてビニルシクロヘキサンの代わりに、4-メチル-1-ペンテンを14mL仕込み、水素仕込み量を210mmHg、重合時間を10分間に変更した以外は、実施例1と同様に重合を実施した。重合の結果、4-メチル-1-ペンテン含有量が1.6モル%、Tmが113.2℃、MIが2.1g/10分、SRが1.08、Mw/Mnが1.7のエチレン-4-メチル-1-ペンテン共重合体が68g得られた。得られたエチレン系共重合体のテンサイル衝撃強度は1890kg・cm/cm²であった。結果を表2に示す。

【0091】比較例3

付加重合性モノマーとしてビニルシクロヘキサンの代わりに、3,3-ジメチル-1-ブテン(置換基Rの立体

(19)

35

パラメータEs: -2.78)を49mL仕込み、水素仕込み量を210mmHg、重合時間を23分間に変更した以外は、実施例1と同様に重合を実施した。重合は進行し4.6gの重合体を得られたが、FT-IR測定からは側鎖メチル分岐に基づく吸収がほとんど認められないことから、エチレン単独重合体のみが得られたことが明らかとなった。

【0092】比較例4

内容積0.4リットル攪拌機付きオートクレーブを真空にした後、溶媒としてトルエンを175ミリリットル、付加重合性モノマーとしてビニルシクロヘキサンを25mLを仕込み、反応器を50℃まで昇温した。続いて、エチレンを3kg/cm²に調節しながらフィードし、系内が安定した後、東ソー・アクソ社製PMAO1.0mmol、文献 J. Organometal. Chem. 303, 213-220 (1986) に従って合成したビス(tert-ブチル-シクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライド0.5μmolを続けて投入して重合を開始した。30分後エタノールを10mL投入することにより重合を停止した。重合反応液を大量のエタノールに投入して析出した白色固体を濾過し、一晚真空乾燥することによって、ビニルシクロヘキサン含有量mが1.5モル%、Tmが118.0℃、MIが22g/10分、SRが1.06のエチレン-ビニルシクロヘキサン共重合体が3g得られた。結果を表2に示す。

【0093】比較例5

ビニルシクロヘキサンの仕込み量を12mLに変更した以外は実施例1と同様に重合を実施した。重合の結果、ビニルシクロヘキサン含有量mが0.4モル%、Tmが124.0℃、MIが1.4g/10分、SRが1.09、Mw/Mnが1.8のエチレン-ビニルシクロヘキサン共重合体が6.3g得られた。結果を表2に示す。

36

【0094】実施例4

ジメチルシリル(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライドの代わりに、特開平9-87313号公報の実施例1に記載されている方法に従って合成したイソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド5μmolを使用した他、ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート14μmolに、水素を0mLに、反応温度を60℃に変更した以外は、実施例1と同様に重合を実施した。重合の結果、ビニルシクロヘキサン含有量mが3.0モル%、Tmが110.6℃、MIが6.2g/10分、SRが1.29、Mw/Mnが2.0のエチレン-ビニルシクロヘキサン共重合体が5.8g得られた。結果を表3に示す。

【0095】比較例6

付加重合性モノマーとして1-ヘキセン仕込み量を19mL、水素仕込み量を0mmHg、重合時間を10分間に変更した以外は、実施例4と同様に重合を実施した。重合の結果、1-ヘキセン含有量が3.0モル%、融点Tmが108.1℃、MIが1.3g/10分、SRが1.31、Mw/Mnが1.8のエチレン-1-ヘキセン共重合体が4.3g得られた。結果を表3に示す。

【0096】表1、2及び3に示すように、本発明のエチレン系共重合体は、同程度の分子量と融点及び融解熱量を有するエチレン-1-ヘキセン共重合体等と比較して、テンサイル衝撃強度に代表される機械的性質と、ヘイズに代表される透明性において極めて優れている。

【0097】

【表1】

(20)

37

38

	実施例 1	実施例 2	実施例 3
触媒成分、樹脂グレート	錯体 I	錯体 I	錯体 I
ビニル化合物 (A)	ビニルシクロヘキサン	ビニルシクロヘキサン	ビニルシクロヘキサン
Es/B1	-2.03/1.91	-2.03/1.91	-2.03/1.91
含有量 モル%	2.6	4.0	0.5
A 以外の付加重合性モノマー	-	-	1-ヘキセン
含有量 モル%	-	-	2.1
上記以外のモノマー	-	-	-
Es/B1	-	-	-
含有量 モル%	-	-	-
Mw/Mn	1.8	1.8	1.8
融点 Tm °C	111.8	104.8	111.6
融解熱量 H J/g	114	96	118
MI g/10 分	2.6	5.3	1.45
SR	1.09	1.07	1.10
テンザイルバクト I kg·cm/cm ²	2530	2820	2580
式 (6) 右辺の値	2186	2432	2307

錯体 I : (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3 ジ
メチルシリル-tert-ブチル-5-メチル-2-フ
ェノキシ) チタニウムジクロライド
錯体 II : ビス (tert-ブチル-シクロペンタジエ
ニル) ジルコニウムジクロライド

* 式 (6) 右辺: $-30 \times H - 950 \times \log MI + 6000$
[0098]
【表 2】

*

	比較例 1	比較例 2	比較例 4	比較例 5
触媒成分、樹脂グレート	錯体 I	錯体 I	錯体 II	錯体 I
ビニル化合物 (A)	-	-	ビニルシクロヘキサン	ビニルシクロヘキサン
Es/B1	-	-	-2.03/1.91	-2.03/1.91
含有量 モル%	-	-	1.5	0.4
A 以外の付加重合性モノマー	1-ヘキセン	-	-	-
含有量 モル%	2.5	-	-	-
上記以外のモノマー	-	4-メチルペンテン	-	-
Es/B1	-	-2.17/1.52	-	-
含有量 モル%	-	1.6	-	-
Mw/Mn	1.8	1.7	2.0	1.8
融点 Tm °C	111.8	113.2	118.0	124.0
融解熱量 H J/g	117	121	135	160
MI g/10 分	2.7	2.1	22	1.4
SR	1.07	1.08	1.06	1.09
テンザイルバクト I kg·cm/cm ²	2010	1890	60	1000
式 (6) 右辺の値	2080	2064	675	1061

錯体 I : ジメチルシリル (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フ

(21)

39

エノキシ) チタニウムジクロライド

錯体II: ビス(tert-ブチル-シクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロライド

式(6) 右辺: $-30 \times H - 950 \times \log MI + 6000$

【0099】

【表3】

	実施例4	比較例6
触媒成分、樹脂グレード	錯体III	錯体III
ビニル化合物(A)	ビニルシロキサン	-
Es/B1	-2.03/1.91	-
含有量 重量%	3.0	-
A以外の付加重合性モノマー	-	1-ヘキセン
含有量 重量%	-	3.0
Mw/Mn	2.0	1.8
融点 Tm °C	110.6	108.1
MI g/10分	6.2	1.3
SR	1.29	1.31
テンザイルインパクトI kg·cm/cm ²	1300	1830
式(7) 右辺の値	872	1918

40

錯体III: イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)
(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド式(7) 右辺: $-79 \times Tm - 1250 \times \log MI + 10600$

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

FI

テラクト(参考)

C 0 8 F 232:08)

Fターム(参考) 4F071 AA15X AA20X AA21X AA39X
AA84X AA88X AH04 BC01
4J002 BB041 BB161 BB171 BB191
BK001 BL011 BL021 FD156
4J028 AA01A AB00A AB01A AC01A
AC09A AC19A AC27A BA02B
BB01B BC12B BC15B BC16B
BC17B BC18B BC25B BC26B
EB02 EB04 EB05 EB07 EB08
EB09 EB10 EB12 EB13 EB14
EB18 EC02 EC04 FA01 FA02
FA04 FA06 FA07 GA05 GA06
GA19
4J100 AA01P AA02P AA04R AA07R
AA15P AA15R AA16R AA17R
AA19R AA20Q AA21R AR11R
AS01R AS02R AS03R CA04
CA05 DA47 DA49 DA62 FA08
FA10